

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-152378

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

C04B 35/565

C04B 35/573

C04B 35/58

(21)Application number : 09-072262

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 25.03.1997

(72)Inventor : SUYAMA AKIKO  
KAMEDA TSUNEJI  
ITSUDO YASUHIRO  
KATOU MASANORI

(30)Priority

Priority number : 08 77637  
08256791Priority date : 29.03.1996  
27.09.1996

Priority country : JP

JP

## (54) CERAMIC-BASE COMPOSITE MATERIAL AND ITS PRODUCTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a composite material hardly deteriorating the strength even in a high-temperature region by arranging a reinforcing material in a ceramic matrix, consisting essentially of silicon carbide and a molybdenum silicide-based compound and having a specific value or above of density ratio.

SOLUTION: A compact comprising a reinforcing material, a silicon carbide powder and a carbon powder is prepared and the reactional sintering is then carried out while impregnating the compact with an alloy composed of silicon and molybdenum. A carbon component is reacted with the impregnated silicon to form silicon carbide to be a matrix and the impregnated silicon and molybdenum are reacted to deposit a molybdenum silicide-based compound in the matrix. The density ratio of the matrix is  $\geq 90\%$ . Since fine grains of the produced sintered silicon carbide compact and dispersed in the phase of the molybdenum silicide-based compound to form a microstructure and free Si having a low melting point is reduced, the matrix hardly deteriorates mechanical characteristics in a high-temperature region of  $\geq 1,400^\circ \text{C}$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-152378

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	F I		
C 0 4 B 35/565		C 0 4 B 35/56		1 0 1 K
35/573		35/58		1 0 6 A
35/58	1 0 6	35/56		1 0 1 V

審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-72262

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月25日

(31) 優先権主張番号 特願平8-77637

(32) 優先日 平8(1996) 3月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-256791

(32) 優先日 平8(1996) 9月27日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000003078  
株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 須山 章子  
神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式  
会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 亀田 常治  
神奈川県横浜市鶴見区末広町2の4 株式  
会社東芝京浜事業所内

(72) 発明者 五戸 康広  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(74) 代理人 弁理士 波多野 久 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックス基複合材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 特に1400℃以上の高温領域においても、強度低下が少ないセラミックス複合材料およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 セラミックスマトリックス中に強化素材を配置して複合化したセラミックス基複合材料において、上記セラミックスマトリックスの主成分が炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物とから成り、マトリックスの密度比が90%以上であることを特徴とする。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セラミックスマトリックス中に強化素材を配置して複合化したセラミックス基複合材料において、上記セラミックスマトリックスの主成分が炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物とから成り、マトリックスの密度比が90%以上であることを特徴とするセラミックス基複合材料。

【請求項2】 セラミックスマトリックスの主成分が炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物と遊離けい素とから成り、マトリックスの密度比が98%以上であり、マトリックス中の遊離けい素含有量が10体積%以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項3】 モリブデンシリサイド系化合物が $MoSi_2$ であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項4】 モリブデンシリサイド系化合物は、一般式 $Mo-Si-X$ （但し、 $X$ は $Al$ 、 $Ta$ 、 $Ti$ 、 $Zr$ 、 $Y$ 、 $Re$ 、 $W$ 、 $V$ 、 $Cr$ および $Nb$ から選択される少なくとも1種の元素である。）で表わされることを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項5】 セラミックス基複合材料表面に、炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物と窒化けい素とを主成分とする表面層を形成したことを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項6】 セラミックス基複合材料表面に、窒化けい素を含む窒化された表面層を形成したことを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項7】 表面層の厚さが $10\mu m$ 以上であるとともにセラミックス基複合材料の厚さの5%以下であることを特徴する請求項5記載のセラミックス基複合材料。

【請求項8】 表面層に含まれる窒化けい素の平均粒径が $10\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項6記載のセラミックス基複合材料。

【請求項9】 強化素材がセラミックス長繊維から成ることを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項10】 マトリックスを構成する炭化けい素の平均粒径が $20\mu m$ 以下であり、モリブデンシリサイド系化合物の平均粒径が $10\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項11】 マトリックスは、炭化けい素中にモリブデンシリサイド系化合物が均一に分散した組織を有することを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項12】 マトリックスは、炭化けい素焼結体中にモリブデンシリサイド系化合物の凝集塊が均一に分散した組織を有し、凝集塊の直径が $200\mu m$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項13】 マトリックスの任意の切断面の組織を観察したときに、モリブデンシリサイド系化合物相の内部に炭化けい素の微粒子が分散した組織を有することを特徴とする請求項1記載のセラミックス基複合材料。

【請求項14】 モリブデンシリサイド系化合物相の内部に分散した炭化けい素の微粒子がナノ粒子であることを特徴とする請求項13記載のセラミックス基複合材料。

【請求項15】 強化素材と炭化けい素と炭素とから成る成形体を調製する工程と、上記成形体中にけい素とモリブデンとから成る合金を含浸しながら反応焼結せしめ、炭素成分と含浸したけい素とを反応させてマトリックスとなる炭化けい素焼結体を形成するとともに、含浸したけい素とモリブデンとを反応させてマトリックス中にモリブデンシリサイド系化合物を析出させる工程とを具備することを特徴とするセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項16】 反応焼結により生成した炭化けい素焼結体の微粒子の少なくとも一部を、モリブデンシリサイド系化合物相の内部に分散して析出させることを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項17】 反応焼結により生成した炭化けい素焼結体のナノ粒子の少なくとも一部を、モリブデンシリサイド系化合物相の内部に分散して析出させることを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項18】 強化素材と炭化けい素と炭素とから成る成形体を構成する少なくとも一部の炭素の出発原料として、粒径が $1\mu m$ 以下の炭素粉末を使用することを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項19】 強化素材と炭化けい素と炭素とから成る成形体を構成する少なくとも一部の炭素の出発原料として、粒径が $100nm$ 以下の炭素粉末を使用することを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項20】 反応焼結でマトリックスを形成したセラミックス基複合材料を減圧雰囲気中で温度 $1500\sim 1700^{\circ}C$ に加熱して遊離けい素を除去する工程を具備することを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項21】 反応焼結でマトリックスを形成したセラミックス基複合材料を窒素加圧雰囲気中で温度 $1300\sim 1400^{\circ}C$ に加熱して材料表面部の遊離けい素を窒化することにより材料表面部に窒化けい素を含有する窒化された表面層を形成する工程を具備することを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項22】 反応焼結でマトリックスを形成したセ

ラミックス基複合材料を窒素雰囲気中で温度1300～1400℃に加熱して材料内部の遊離けい素を材料表面部に染み出させるとともに、この材料表面部の遊離けい素を窒化することにより、材料表面部に窒化けい素を含有する窒化された表面層を形成する工程を具備することを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項23】 反応焼結工程において、昇温過程を不活性ガス雰囲気中で実施する一方、所定の焼結温度に達した時点で不活性ガス雰囲気から真空状態に切り替えて焼結を進行させ、冷却過程は不活性ガス雰囲気中で実施することを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

【請求項24】 反応焼結工程において、成形体中に含まれるけい素とモリブデンとから成る合金量を、成形体の反応焼結に必要な合金量の1.2倍以下とすることを特徴とする請求項15記載のセラミックス基複合材料の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は炭化けい素(SiC)マトリックス中にセラミックス繊維を複合したセラミックス基複合材料およびその製造方法に係り、特に1400℃以上の高温領域においても高強度を有するセラミックス基複合材料およびその製造方法に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般にセラミックス焼結体は、高温まで強度低下が少なく、硬度、電気絶縁性、耐摩耗性、耐熱性、耐腐食性、軽量性等の諸特性が従来の金属材料と比較して優れているため、重電設備部品、航空機部品、自動車部品、電子機器、精密機械部品、半導体装置材料などの電子用材料や構造用材料として広い分野において使用されている。

【0003】しかし、セラミックス焼結体は、圧縮に比べて引張の応力に弱く、特にこの引張り応力下では破壊が一気に進行する、いわゆる脆性という欠点を有している。このようなことから、高信頼性が要求される部位へのセラミックス部品の適用を可能にするために、セラミックス焼結体の高靱性化や破壊エネルギーの増大を図ることが強く求められている。

【0004】すなわちガスタービン部品、航空機部品、自動車部品等に使用されるセラミックス構造部品には耐熱性および高温強度に加えて高い信頼性が要求される。そのため無機物質や金属から成る補強繊維、ウイスキー、プレート、粒子等の強化素材をマトリックス焼結体に分散複合化させて靱性値や破壊エネルギー値等を高めたセラミックス基複合材料(CMC: Ceramic Matrix Composites)の実用化研究が内外の研究機関等において進められている。

【0005】上記のようなセラミックス基複合材料(C

MC)において、特に繊維を強化素材として用いたものは、破壊靱性や破壊エネルギーの増大効果に優れ、信頼性の向上に対しては大きな効果を示す。上記CMC用の強化素材としては、ガラス繊維、炭素繊維、セラミックス繊維等の連続繊維や短繊維が主として使用されている。

【0006】上記のように繊維強化したセラミックス基複合材料の中でも、特に炭化けい素(SiC)をマトリックスとする複合材料は、高い耐熱特性および耐酸化性を有することから高温用構造部材を構成する材料として有望である。

【0007】従来、上記のようなセラミックス基複合材料における強化素材の複合方法として下記のような方法が採用されている。すなわちセラミックス繊維で形成した織物などのプリフォーム内にスリップキャスト法などの湿式法でセラミックス原料粉末を充填し、強化素材を含む予備成形体を作製した後、通常の焼結体の作製と同様に、常圧焼結、雰囲気加圧焼結、ホットプレス、HIP等で焼結する方法が挙げられる。

【0008】一方、反応焼結法によってマトリックスを形成する場合には、セラミックス繊維から成る織物などのプリフォーム中に、カーボンおよびSiCを含む原料スラリーを含浸させて予備成形体とし、この予備成形体中に溶融したけい素(Si)を含浸しながら反応焼結を行ない、カーボン成分と溶融Siとを反応させて反応焼結SiC焼結体から成るマトリックスを一体に形成して複合材料が製造される。

【0009】上記のように製造された反応焼結SiC焼結体は、焼結時の寸法収縮が殆どなく、高い寸法精度が得られ、また焼結温度も1450℃前後と比較的に低い加熱条件で緻密質な焼結体を得られるという利点がある。また複雑形状にも対応でき、さらに製造コストの点においても、他の製造プロセスと比較して大幅に低い長所がある。そのため、セラミックス基複合材料のマトリックス構成材として、その実用化が期待されている。

#### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら反応焼結SiCをマトリックスとしたセラミックス基複合材料においては、溶融Siを含浸するという製造プロセスを採用しているため、反応焼結SiCは遊離Siを15～30体積%も含有し、その遊離Siが複合材料の高温強度を低下させる問題点がある。すなわち遊離Siの融点は1410℃と比較的に低いため1400℃以上の高温使用条件下においては遊離Siの軟化・溶融に起因して、複合材料の構造強度が急激に低下し、構造部品材料として使用できないという致命的な問題点があった。

【0011】本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、特に1400℃以上の高温領域においても、強度低下が少ないセラミックス基複合材料およびその製造方法を提供することを目的とする。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため本発明者らはマトリックスの焼結法として、焼結温度が低く、かつ焼結時に収縮による変化が少なく寸法精度が良好な反応焼結法を採用するとともに、マトリックス中に残存する遊離Siの一部または大半を二けい化モリブデン(MoSi<sub>2</sub>)などのモリブデンシリサイド系化合物に置換した。すなわち、反応焼結法によってSiCマトリックスを生成すると同時にマトリックス中にMoSi<sub>2</sub>を析出させて、金属Si(遊離Si)を低減した。その結果、高温強度に優れたセラミックス基複合材料が得られるという知見を得た。すなわち、MoSi<sub>2</sub>は融点が2030°であり、その耐酸化性は純粋なSiC焼結体とほぼ同等であるため、1600℃までの温度範囲において優れた高温耐性を示す。

【0013】しかしながら、MoSi<sub>2</sub>は約700Kから1000Kまでの中温域における酸化によって、多結晶体が粉化する現象、いわゆるベスト現象を起こし易い問題点がある。また1000℃前後での脆性から延性への移行によって高温強度が低下する問題やクリープ特性が低い等の問題もあった。

【0014】本願発明者らは、MoSi<sub>2</sub>の特性を活かしつつ、さらに高温強度およびクリープ特性を改良でき、また上記ベスト現象を抑制し得る材料を得るために種々の実験を行った。その結果、SiC、モリブデンシリサイド系化合物およびSiを主成分とするマトリックスを形成し、このマトリックスを長繊維複合材料のマトリックスに適用したときに高温特性に優れた複合材料が得られるという知見を得た。特にモリブデンシリサイド系化合物として、一般式Mo-Si-X(XはAl, Ta, Ti, Zr, Y, Re, W, V, CrおよびNbから選択される少なくとも1種の元素)を有する化合物をマトリックス中に析出させると効果的である。

【0015】また複合材料表面を部分的に窒化し、窒化けい素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含む緻密に窒化された表面層を所定厚さで形成したときに耐酸化性に優れた複合材料が得られ、ガスタービン部品などに適用した場合にも高温での機械的特性の経時劣化が少ないセラミックス基複合材料が初めて得られるという知見を得た。本発明は上記知見に基づいて完成されたものである。

【0016】すなわち本発明に係るセラミックス基複合材料は、請求項1に記載のように、セラミックスマトリックス中に強化素材を配置して複合化したセラミックス基複合材料において、上記セラミックスマトリックスの主成分が炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物とから成り、マトリックスの密度比が90%以上であることを特徴とする。

【0017】また、請求項2記載のように、セラミックスマトリックスの主成分が炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物と遊離けい素とから成り、マトリックス

の密度比が98%以上であり、マトリックス中の遊離けい素含有量が10体積%以下であるように構成してもよい。

【0018】また、モリブデンシリサイド系化合物がMoSi<sub>2</sub>であることを特徴とする。さらに、モリブデンシリサイド系化合物は、一般式Mo-Si-X(但し、XはAl, Ta, Ti, Zr, Y, Re, W, V, CrおよびNbから選択される少なくとも1種の元素である。)で表わされることを特徴とする。

【0019】さらに上記請求項1および2記載のセラミックス基複合材料において、セラミックス基複合材料表面に、炭化けい素とモリブデンシリサイド系化合物と窒化けい素とを主成分とする表面層あるいは窒化けい素を含む窒化された表面層を形成するとよい。また表面層の厚さは10μm以上であるとともにセラミックス基複合材料の厚さの5%以下に設定するとよい。さらに表面層に含まれる窒化けい素の平均粒径が10μm以下であるとよい。

【0020】また強化素材がセラミックス長繊維から成ることを特徴とする。

【0021】さらにマトリックスを構成する炭化けい素の平均粒径が20μm以下であり、モリブデンシリサイド系化合物の平均粒径が10μm以下であることを特徴とする。

【0022】またマトリックスは、炭化けい素中にモリブデンシリサイド系化合物が均一に分散した組織を有することを特徴とする。さらにマトリックスは、炭化けい素中に、モリブデンシリサイド系化合物の凝集塊が均一に分散した組織を有し、凝集塊の直径が200μm以下であることを特徴とする。

【0023】また、マトリックスの任意の切断面の組織を観察したときに、モリブデンシリサイド系化合物相の内部に炭化けい素の微粒子が分散した微構造を有することを特徴とする。さらに、モリブデンシリサイド系化合物相の内部に分散した炭化けい素の微粒子がナノ粒子であることが好ましい。

【0024】このような微構造は、反応焼結により生成した炭化けい素焼結体の微粒子の一部または全部をモリブデンシリサイド系化合物相の内部に分散して析出させることにより形成される。この場合、強化素材と炭化けい素と炭素とから成る成形体を構成する少なくとも一部の炭素の出発原料として、粒径が1μm以下の炭素粉末を使用することが望ましい。または、反応焼結により生成した炭化けい素焼結体のナノ粒子の一部または全部をモリブデンシリサイド系化合物相の内部に分散して析出させて上記微構造を形成してもよい。この場合、強化素材と炭化けい素と炭素とから成る成形体を構成する少なくとも一部の炭素の出発原料として、粒径が100nm以下の炭素粉末を使用することが望ましい。

【0025】上記微構造を有するセラミックス基複合材

料は、1000℃以上の高温域で延性を示すモリブデンシリサイド系化合物相が複合材料の強度を向上させるとともに、クリープ特性を大幅に改善するため、優れた高温特性を示す。

【0026】本発明に係るセラミックス基複合材料の製造方法は、強化素材と炭化けい素粉末と炭素粉末とから成る成形体を調製する工程と、上記成形体中にけい素とモリブデンとから成る合金を含浸しながら反応焼結せしめ、炭素成分と含浸したけい素とを反応させてマトリックスとなる炭化けい素を形成するとともに、含浸したけい素とモリブデンとを反応させてマトリックス中にモリブデンシリサイド系化合物を析出させる工程とを具備することを特徴とする。

【0027】上記のようなモリブデンシリサイド系化合物を含むマトリックスを得るためには、

(1) C, SiCから成る成形体, (2) C, SiC, Xから成る成形体, (3) C, SiC, Moから成る成形体または(4) C, SiC, Mo, Xから成る成形体に、溶融した(a) Si-Mo-X合金, (b) Si-Mo合金, (c) Si-X合金, (d) Siを含浸させて、マトリックス中に狙った組成を有するモリブデンシリサイド系化合物を析出させる。

【0028】上記のようなモリブデンシリサイド系化合物を含むマトリックスは、1400℃以上の高温域においても機械的特性の低下がほとんどない。またモリブデンシリサイド系化合物が析出しているため、マトリックスが脆性から延性へと転移する温度が上昇し、高温強度が高まり、クリープ特性が改善される。また前記ベスト現象が効果的に抑制されて、低温域(700K~1000K)における酸化を防止するとともに、高温強度に優れた複合材料が得られる。

【0029】この場合、マトリックスの製法で成形体中にけい素とモリブデンとから成る合金等を含浸しながら反応焼結する際、全含浸工程を通して、所定の組成に制御された合金を含浸させることが好ましい。

【0030】また上記製造方法において、反応焼結して形成したセラミックス基複合材料を減圧雰囲気中で温度1500~1700℃に加熱して遊離けい素を除去する工程を具備してもよい。

【0031】さらに上記製造方法において、反応焼結して形成したセラミックス基複合材料を窒素加圧雰囲気中で温度1300~1400℃に加熱して材料表面部の遊離けい素を窒化することにより材料表面部に窒化けい素を含有する窒化された表面層を形成する工程を具備して構成してもよい。

【0032】また上記製造方法において、反応焼結して形成したセラミックス基複合材料を窒素雰囲気中で温度1300~1400℃に加熱して材料内部の遊離けい素を材料表面部に染み出させるとともに、材料表面部の遊離けい素を窒化することにより、材料表面部に窒化けい

素を含有する表面層を形成する工程を具備して構成してもよい。

【0033】この場合、マトリックスの製法で成形体中にけい素とモリブデンとから成る合金を含浸しながら反応焼結する際、焼結炉内の雰囲気中の切り替えを利用して所定の合金組成を含浸することが好ましい。

【0034】さらに上記製造方法の反応焼結工程において反応系の昇温過程を不活性ガス雰囲気中で実施する一方、反応系が所定の焼結温度に達した時点で不活性ガス雰囲気から真空状態に切り替えて焼結を進行させ、反応系の冷却過程は不活性ガス雰囲気中で実施するとよい。

【0035】この場合、マトリックスの製法で成形体中にけい素とモリブデンとから成る合金を含浸しながら反応焼結する際、成形体が反応焼結で消費する合金量と実質的に同等量の合金を含浸し、過剰な供給を行なわないことが好ましい。すなわち、反応焼結工程において、成形体中に含浸するけい素とモリブデンとから成る合金量を、成形体の反応焼結に必要な合金量の1.2倍以下とすることが望ましい。

【0036】ここでセラミックスマトリックス中に配置される強化素材としては各種セラミックス長繊維を使用することが望ましい。このセラミックス長繊維は反応焼結SiCマトリックスの靱性を高めるために所定量配合される。このセラミックス繊維としては、長繊維、短繊維、ウィスカー等の種々の形状のものが使用され、またこのセラミックス繊維の材質は、特に限定されるものではなく、マトリックスの構成材料と同様なセラミックス材料を用いることもできる。

【0037】このようなセラミックス繊維の具体例としては、炭化けい素系繊維(SiC, Si-C-O, Si-Ti-C-O等), SiC被覆繊維(芯線は例えばC), アルミナ( $Al_2O_3$ )繊維, ジルコニア( $ZrO_2$ )繊維, 炭素(C)繊維, ボロン(B)繊維, 窒化けい素( $Si_3N_4$ )系繊維,  $Si_3N_4$ 被覆繊維(芯線は例えばC), ムライト繊維, SiCウィスカー,  $Si_3N_4$ ウィスカー,  $Al_2O_3$ ウィスカー,  $ZrO_2$ ウィスカー等の繊維状物質から選択された少なくとも一種を使用するとよい。

【0038】これらのセラミックス長繊維は、複合材料全体に対して繊維体積率(Vf)で10%以上の割合で添加されることが好ましい。しかしながら添加量が50%を超える過量となると、各繊維の周囲に均一にマトリックスを配置することが困難になり、欠陥の発生に伴い複合材料の強度特性が急激に低下してしまうこともある。したがって複合効果が現れる好ましい添加量は10~50体積%であり、より好ましくは15~40体積%の範囲である。

【0039】二けい化モリブデン( $MoSi_2$ )などのモリブデンシリサイド系化合物は反応焼結によってSiC焼結体を形成すると同時に、含浸したMo成分とSi



成分とからなる合金の組成が変わることによって析出される。上記モリブデンシリサイド系化合物はSiC焼結体から成るマトリックス中に均一に分散析出するように形成される。

【0040】MoSi<sub>2</sub>は融点が2030℃と高く、耐酸化性は純SiC焼結体とはほぼ同等であり、温度1600℃までは優れた耐酸化性を示す。しかし、1000℃前後の温度を境界として脆性が急減し延性材料となる性質を有する。

【0041】上記MoSi<sub>2</sub>析出体などのモリブデンシリサイド系化合物の平均径は、複合材料全体の高温強度を高く維持するために10μm以下に設定するとよい。またMoSi<sub>2</sub>などのモリブデンシリサイド系化合物の分布状態は、SiC中に微細な化合物が均一に分散析出した形態でもよいが、複数の化合物析出体が凝集して形成された、直径が200μm以下の粗大な凝集塊（クラスター）がSiC中に均一に分散した形態でもよい。

【0042】上記微細な化合物析出体がSiC中に均一に分散析出した複合材料においては、1000℃以上の高温領域において見掛け上のヤング率が低下するため、セラミックス長繊維などの強化素材による強化機構が十分に期待できる。

【0043】一方、モリブデンシリサイド系化合物析出体が凝集した粗大なクラスターがSiC中に均一に分散した複合材料においては、上記微細な化合物析出体が均一分散した複合材料と比較して、1000℃以上の高温領域における強度低下は小さいが、非弾性変形が起こり易くなる。したがって部品の各用途条件に従ってモリブデンシリサイド系化合物の分布状態を適正に制御することが重要である。

【0044】上記モリブデンシリサイド系化合物の分布状態は、反応焼結時における焼結保持時間や冷却速度等の処理条件を変化させることによって調整することができる。

【0045】またマトリックスを構成する主成分であるSiCの平均粒径は、複合材料の良好な高温強度を確保するために、20μm以下に設定される。

【0046】さらにマトリックスを構成する遊離Siの含有量は10体積%以下に設定される。この遊離Si含有量が10体積%を超える過量となると、1400℃以上の高温でSiが軟化・溶融して複合材料の高温強度が急激に低下する。そのためマトリックス中の遊離Si含有量は10体積%以下、より好ましくは5体積%以下にするとよい。

【0047】また請求項2および請求項1に記載のセラミックス基複合材料において、マトリックスの密度比は、良好な高温特性を確保するために、それぞれ98%以上および90%以上に設定される。請求項1に係るセラミックス基複合材料は請求項2に係るセラミックス基複合材料を減圧雰囲気中で1500～1700℃に加熱

して遊離Siを除去して製造される。したがって請求項1に係るセラミックス基複合材料の密度比は、請求項2の複合材料の密度比と比較して、遊離Si量に相当する分だけ密度が低下し、密度比は90%以上となる。

【0048】セラミックス基複合材料表面に形成される表面層は材料表面を緻密化し、使用雰囲気中に含まれる酸化性ガスや腐食性ガスが材料内部に浸透することを効果的に抑止し、複合材料の耐酸化性、耐腐食性を向上させるために有効である。したがって、特にガスタービン部品のように高温の酸化性ガス雰囲気において使用される部品の構成材としては表面層を形成した上記のセラミックス基複合材料が好適である。

【0049】上記表面層は、反応焼結して形成したセラミックス基複合材料を窒素加圧雰囲気または窒素雰囲気中で温度1300～1400℃に加熱して材料表面部の遊離Siを窒化することにより形成される。

【0050】表面層の厚さが10μm未満であると複合材料の耐酸化性の改善効果が不充分となるため、表面層の厚さは10μm以上に設定される。但し、表面層の厚さが複合材料の厚さの5%を超えると、マトリックスとなるSiC本来の特性が損われるため、表面層の厚さは複合材料の厚さの5%以下とする。

【0051】また上記表面層に含まれるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の平均粒径は、複合材料の良好な高温強度を確保するために10μm以下とすることが望ましい。

【0052】本発明に係るセラミックス基複合材料の製造方法において、予備成形体にSiとMoとから成る合金を熔融含浸させて反応焼結を進行させる場合において、一定の組成比を有するSi-Mo合金を含浸することは、反応焼結SiC-MoSi<sub>2</sub>基複合材料のマトリックス組成を制御するために極めて重要である。

【0053】ところが、反応系を加熱し所定の焼結温度に到達するまでの昇温過程と、焼結が完了した後に焼結体を冷却する降温過程とにおいては、焼結温度とSi-Moの共晶温度との範囲で含浸するSi-Mo合金の組成が所定のSi-Mo合金組成と異なるため、マトリックス組成を制御できない。

【0054】ところが、本発明者らの知見によれば、反応焼結を実施する所定の温度においてのみ、予備成形体と熔融したSi-Mo合金とを接触させる一方、昇温過程および降温過程においては、予備成形体と熔融したSi-Mo合金との接触を絶つような対策を講じることにより、所定の組成を有するセラミックス基複合材料が得られることが判明した。

【0055】そして上記の反応焼結させる所定温度で予備成形体と熔融したSi-Mo合金とを接触させる一方、昇温および降温過程で両者の接触を絶つ対策としては、焼結炉内の雰囲気を切り替える操作またはSi-Mo合金を厳正に制御することが有効であることが判明した。



【0056】上記焼結炉内の雰囲気を取り替える操作は、不活性ガス中と減圧雰囲気中とにおいてSiおよびSi-Mo合金が熔融流動する温度域が異なることを利用するものである。すなわち、不活性ガス中においては真空中よりもSiおよびSi-Mo合金が熔融流動する温度域が高い。

【0057】そこで所定の焼結温度に達した時点で不活性ガス雰囲気から真空状態に切り替え、さらに冷却過程では再び不活性ガス雰囲気を導入するとよい。このような焼結雰囲気の切り替え操作により、昇温過程と冷却過程とで異なる組成を有するSi-Mo合金が予備成形体中に含まれることを防止でき、マトリックス組成を高精度に制御した反応焼結SiC-MoSi<sub>2</sub>基複合材料を得ることが可能となる。

【0058】一方、Si-Mo金属混合体の含浸量を制御する方法は、所定のSi-Mo合金組成と予備成形体とが完全に反応焼結するために必要な量のみを予備成形体と反応させる方法であり、これにより、焼結中および降温過程において予備成形体と過剰なSi-Mo合金との接触を絶つことができる。これらの方法は、一定組成のSi-Mo合金を含浸する方法の中でも、特に簡便で

【0059】上記構成に係るセラミックス基複合材料およびその製造方法によれば、マトリックスSiC焼結体中に含まれる遊離Siの一部または全部を二けい化モリブデン(MoSi<sub>2</sub>)などのモリブデンシリサイド系化合物に置換しているため、1400℃以上の高温強度に優れたセラミックス基複合材料が得られる。

【0060】またセラミックス基複合材料表面に窒化けい素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含む緻密な表面層を形成することにより、腐食環境で使用した場合においても複合材料内部に腐食性ガスや酸化性ガスが侵入することが少なく、優れた耐酸化性を有するセラミックス基複合材料が得られる。

#### 【0061】

【発明の実施の形態】次に本発明の実施形態について以下の実施例を参照してより具体的に説明する。

#### 【0062】実施例1

CVD法により表面に厚さ0.4μmの窒化ほう素(BN)被覆を形成した直径14μmのSiC長繊維(商品名:ハイニカロン、日本カーボン株式会社製)を用意し、このSiC長繊維を織り上げて平織りクロスを作製した。

【0063】一方、骨材としてのSiC粉末(平均粒径5μm)と、SiC粉末量の20重量%に相当するカーボン粉末(平均粒径1μm)とを水系溶媒中に分散させることにより、低粘度原料スラリーを調製した。

【0064】次に、前記のように作成した平織りクロス

リフォーム(予備成形体)を作製した。なおプリフォームは、表1に示すように、複合材料中の繊維体積率(Vf)が25%となるように作製した。

【0065】一方、反応焼結で含浸するSiとMoからなる合金は、Si粉末とSi粉末に対して10mol%のMo粉末とを湿式混合して金属混合物を作製した。

【0066】次に、作製した予備成形体を多孔質の型内にセットし、前記原料スラリーで加圧成形後、乾燥し、しかる後に、真空中で温度1450~1600℃に加熱して成形体に上記金属混合物が溶融したSi-Mo合金

【0067】この実施例1に係るセラミックス基複合材料のマトリックスは、走査型電子顕微鏡(SEM)で微構造を観察した結果、SiCと、MoSi<sub>2</sub>と、遊離Siとから成り、平均粒径が5μm以下のMoSi<sub>2</sub>析出体がマトリックス焼結体全体に均一に析出した微細組織を有し、マトリックスの密度比(理論密度に対する実密度の比)が99%であり、遊離Si量が10vol.%以下であった。

#### 【0068】実施例2

実施例1において調製したセラミックス基複合材料を減圧雰囲気中で温度1600℃以上に加熱して複合材料内部に含有されていた遊離Siを除去することにより実施例2に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0069】この実施例2に係る複合材料のマトリックスは、SiCとMoSi<sub>2</sub>とから成り、マトリックスの密度比は90%以上であった。

#### 【0070】実施例3

実施例1において調製したセラミックス基複合材料を窒素加圧雰囲気中で温度1300~1400℃に加熱して、複合材料の表面および表面近傍の遊離Siを窒化し、窒化けい素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含む表面層を形成することにより、実施例3に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0071】この実施例3に係る複合材料のマトリックスの内部はSiCと、MoSi<sub>2</sub>と遊離Siとから成り、材料表面およびその表面近傍にはSiC/MoSi<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の組成を有する表面層が形成されていた。

#### 【0072】実施例4

実施例1において調製したセラミックス基複合材料を窒素雰囲気中で温度1300~1400℃に加熱して、複合材料の内部に残存していた遊離Siを表面に染み出させ、表面部の遊離Siを窒化し、窒化けい素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含む表面層を形成することにより、実施例4に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0073】この実施例4に係る複合材料のマトリックスの内部はSiCおよびMoSi<sub>2</sub>から成り、材料表面およびその表面近傍にはSiC/MoSi<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N

4 の組成を有する表面層が形成されていた。

#### 【0074】比較例1

実施例1の製造プロセスにおいて、反応焼結時にSi-Mo合金を溶融含浸せず、Si成分のみを含浸せしめた点以外は実施例1と同様に処理して従来の反応焼結マトリックス基複合材である比較例1に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0075】上記のように調製した各実施例および比較例に係るセラミックス基複合材料から幅7~10mm、厚さ1~3mm、長さ40mmの曲げ試験片を切り出し、室温(25℃)および1600℃における三点曲げ強度試験を実施し、各試験片の初期破壊強度 $\sigma_f$ (F)および最\*

\*大強度 $\sigma_f$ (U)を測定した。

【0076】また各複合材料についてX線回折試験を行ない、そのピーク強度比からマトリックスの組成比を算出した。さらに各複合材料試料について空気中で1300℃に加熱して200時間保持する酸化試験を実施し、試験前後における試料の重量増加割合を測定して耐酸化性を評価した。測定結果を下記表1に示す。なお酸化試験前後における試料の重量増加割合は比較例1の試料の重量増加割合を基準値1として相対的に表示した。

#### 【0077】

【表1】

試料名	強化素材		複合材料のマトリックス組成 (vol. %)			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> を含有する 表面層の厚さ (μm)	密度比 (%)	三 点 曲 げ 強 度 (MPa)				耐酸化性  酸化試験後の 試料の重量増加割合
								室 温		1600℃		
								初期破壊強度 σ <sub>f</sub> (F)	最大強度 σ <sub>f</sub> (U)	初期破壊強度 σ <sub>f</sub> (F)	最大強度 σ <sub>f</sub> (U)	
実施例1 BN-SiC長繊維 (ハイニカロン)	25	79	13	8	-	99	200	320	180	300	0.5	
実施例2 BN-SiC長繊維 (ハイニカロン)	25	80	12	-	-	92	170	330	170	320	0.5	
実施例3 BN-SiC長繊維 (ハイニカロン)	25	80	12	8	20	99	220	350	250	340	0.5	
実施例4 BN-SiC長繊維 (ハイニカロン)	25	79	13	-	20	92	180	290	240	370	0.5	
比較例1 BN-SiC長繊維 (ハイニカロン)	25	81	-	19	-	88	250	420	50	75	1 (基準値)	

【0078】上記表1に示す結果から明らかなように、各実施例の複合材料の室温条件下の初期破壊強度 $\sigma_f$ (F)はいずれも従来の比較例1に係る複合材料の初期破壊強度よりも低下する反面、1600℃の高温条件下においては初期破壊強度および最大強度 $\sigma_f$ (U)が共に従来の3~5倍も大きくなり、優れた高温強度を発揮することが判明した。

【0079】特にマトリックスの密度比が98%以上であり、遊離Si量が10%以下である場合には、高温域における機械的特性の劣化が小さい。反対に密度比が98%未満で遊離Si量が10vol.%を超えると高温域での機械的特性が急激に低下してしまうことが確認できた。

【0080】また複合材料表面を窒化し所定厚さの緻密な表面層を形成することにより、複合材料の耐酸化性が向上し、高温域における機械的特性を、さらに改善できることが判明した。

【0081】次にマトリックスを構成するSiC粒子の平均粒径、MoSi<sub>2</sub>析出相の平均径、分散形態等が複合材料の高温強度に及ぼす影響について以下の実施例に基づいて説明する。

#### 【0082】実施例5~8

実施例1において調製した予備成形体、原料スラリーおよび金属混合体(合金)を使用して反応焼結を実施し、

それぞれ対応する実施例5~8に係るセラミックス基複合材料を調製した。すなわちBNコートしたハイニカロン長繊維をクロス状に製織し、このクロス为原料スラリー中に含浸しながら積層し、予備成形体とした。

【0083】次に、予備成形体を多孔質の型にセットし、原料スラリーで加圧成形した後に乾燥し、しかる後に真空中で温度1450~1600℃でSiとMoとから成る合金を溶融含浸して反応焼結することにより、それぞれ実施例5~8に係るセラミックス基複合材料とした。

【0084】ここで実施例7、8に係るセラミックス基複合材料については、さらに窒素雰囲気中で温度1300~1400℃に加熱して、表面および表面近傍に染み出した遊離Siを窒化して厚さ20μmの表面層を形成した。

【0085】上記実施例5、7の複合材料のマトリックスにおいては、SiC焼結体中に微細なMoSi<sub>2</sub>析出相が均一に分散した微細組織が得られていた。一方、実施例6、8の複合材料においては、MoSi<sub>2</sub>析出相が網状に接続した粗大なクラスター(凝集塊)がSiC中に均一に分散した組織が形成されていた。

【0086】また実施例7、8の複合材料の表面には、SiC/MoSi<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>なる組成を有する緻密な表面層が形成されていた。また比較例2の複合材料の

マトリックスはSiCと遊離Siとの2相のみから成り、MoSi<sub>2</sub>粒子は析出していない。

#### 【0087】比較例2, 3, 4

実施例5の製造プロセスにおいて、反応焼結時にSi-Mo合金を溶融含浸せず、Siのみを約1450℃で含浸せしめた点以外は実施例5と同様に処理して比較例2に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0088】一方、SiCの平均粒径が30μmと粗大であり、MoSi<sub>2</sub>の平均粒径が15μmと粗大である比較例3に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0089】また、SiCの平均粒径が30μmと粗大であり、MoSi<sub>2</sub>の平均粒径が15μmと粗大であり、かつSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>が析出した厚さ20μmの表面層を形成した比較例4に係るセラミックス基複合材料を調製\*

試 料 名	マトリックスの微構造			表面層に含まれる窒化けい素の平均粒径 (μm)	三 点 曲 げ 強 度 σ ( M P a )			
	S i C の平均粒径 ( μ m )	M o S i <sub>2</sub> ( μ m )			R T ( 室 温 )		1 6 0 0 ℃	
		平均粒径	凝集塊直径		初期破壊強度 σ f ( F )	最大強度 σ f ( U )	初期破壊強度 σ f ( F )	最大強度 σ f ( U )
実施例5	5	5	—	—	200	320	180	300
実施例6	5	5	100	—	180	300	220	340
実施例7	5	5	—	5	220	350	250	340
実施例8	5	5	100	5	200	330	270	380
比較例2	5	—	—	—	250	420	50	75
比較例3	30	15	—	—	80	250	100	200
比較例4	30	15	—	15	120	260	110	220

【0093】上記表2に示す結果から明らかなように、マトリックスを構成するSiCと、MoSi<sub>2</sub>との組成がほぼ同じ場合であっても、構成粒子の平均粒径、分布形態などの微構造の相違に起因して複合材料の初期破壊強度および最大強度が大きく影響を受けることが判明した。特にSiC粒子およびMoSi<sub>2</sub>析出相の平均粒径が微細である方がより高い高温強度が得られることが判明した。

【0094】次に反応焼結工程の昇温過程と焼結過程と冷却過程とにおいて、操作雰囲気を取り替えた場合の影響について以下の実施例および比較例を参照して説明する。

#### 【0095】実施例9～10および比較例5～7

実施例1に係るセラミックス基複合材料の反応焼結工程において、成形体およびSi-Mo合金を含む反応系を1450～1600℃の焼結温度まで加熱昇温する際の

\*した。

【0090】上記のように調製した各実施例および比較例に係るセラミックス基複合材料から幅7～10mm、厚さ1～3mm、長さ40mmの曲げ試験片を切り出し、室温(25℃)および1600℃における三点曲げ強度試験を実施し、各試験片の初期破壊強度σ<sub>f</sub> (F)および最大強度σ<sub>f</sub> (U)を測定した。

【0091】また各複合材料の研磨面を走査型電子顕微鏡(SEM-BEI)で観察し、SiC粒子、MoSi<sub>2</sub>析出相、MoSi<sub>2</sub>の凝集塊(クラスター)の直径および表面層に含まれるSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の平均粒径を測定した。測定結果を下記表2に示す。

#### 【0092】

【表2】

雰囲気と、焼結温度に達した時点から焼結完了までの雰囲気と、さらに焼結が完了した時点から冷却する際の雰囲気とを表3に示すように切り替えた点以外は実施例1と同様に処理して、それぞれ実施例9～10および比較例5～7に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0096】こうして調製した各複合材料についてX線回折の強度値を測定し、検量線からマトリックスの組成比を求めるとともに、マトリックスにおけるSiライン(クラックをSiで埋めている状態)の発生の有無および外観を調査し、下記表3に示す結果を得た。また、成形体が反応焼結により消費する理論的なSi-Mo合金量に対する、実際に含浸された合金量の比率を測定し、同じく表3に示した。

#### 【0097】

【表3】

試料 No.	焼結中の雰囲気			Si-Mo合金量の比率	複合材料のマトリックス組成 (体積%)			マトリックスの外観
	昇温過程	焼結過程	冷却過程		SiC	MoSi <sub>2</sub>	Si	
実施例 9	Ar	減圧	Ar	1.1 (過剰)	80	12	8	Siライン見られず
実施例 10	Ar	減圧	減圧	1.0 (理論値)	79	13	8	Siライン見られず
比較例 5	減圧	減圧	減圧	1.5 (過剰)	79	5	16	Siライン観察
比較例 6	減圧	減圧	Ar	1.5 (過剰)	80	7	13	Siライン観察
比較例 7	Ar	減圧	減圧	1.5 (過剰)	79	7	14	Siライン見られず

【0098】上記表3に示す結果から明らかなように、昇温過程を不活性ガス雰囲気中で実施する一方、焼結過程を真空中で実施して調製した実施例9～10の複合材料においては、一定組成のSi-Mo合金が含まれているため、遊離Siが少ないセラミックス基複合材料が得られた。一方、昇温過程から焼結過程に至るまで減圧雰囲気状態で実施した比較例5～6の複合材料においては、クラックの内部にSiが充填されたSiラインが観察された。

【0099】次に炭素源の種類や原料粉末の粒径を変えた場合の影響について、以下の実施例および比較例を参照して説明する。

#### 【0100】実施例11

骨材としてのSiC粉末（平均粒径5 $\mu$ m）と、SiC粉末量の20重量%に相当するカーボン粉末（平均粒径1 $\mu$ m）とを水系溶媒中に分散させることにより、低粘度原料スラリーを調製した。

【0101】次に、実施例1のようにBNコートしたハイニカロンを製織して作成した平織りクロスに、前記原料スラリーに含浸しながら複数枚積層し、プリフォーム（予備成形体）を作製した。

【0102】一方、反応焼結で含浸するSiとMoからなる合金は、Si粉末とSi粉末に対して10mol%のMo粉末とを湿式混合して金属混合物を作製した。

【0103】次に、作製した予備成形体を多孔質の型内にセットし、前記原料スラリーで加圧成形後、乾燥し、しかる後に、真空中で温度1600℃に加熱して成形体に上記金属混合物が溶融したSi-Mo合金を含浸しながら反応焼結を実施することにより実施例11に係るセラミックス基複合材料を調製した。

#### \*【0104】実施例12

平均粒径1 $\mu$ mのSiC粉末と平均粒径0.01 $\mu$ mの超微細なカーボン粉末とを水系溶媒中に分散することにより調製した原料スラリーを使用した点以外は、実施例11と同様な条件でプリフォーム形成、Si-Mo合金の含浸、反応焼結を実施することにより、実施例12に係るセラミックス基複合材料を調製した。

#### 【0105】比較例8

平均粒径5 $\mu$ mのSiC粉末とフラン樹脂とを溶媒中に分散混合して原料スラリーを調製した。次に実施例1のようにBNコートしたハイニカロンを製織して作成した平織りクロスに、上記原料スラリーを含浸しながら積層してプリフォームを作製した。

【0106】次に得られたプリフォームを熱処理してフラン樹脂成分を炭化し、しかる後に真空中で温度1600℃に加熱して形成体にSi-Mo合金を溶融含浸しながら反応焼結を実施することにより、比較例8に係るセラミックス基複合材料を調製した。

【0107】上記のように調製して各実施例および比較例に係るセラミックス基複合材料から試験片を切り出し、室温（RT：25℃）および1600℃における三点曲げ強度試験を実施し、各試験片の初期破壊強度および最大強度を測定した。

【0108】また各試験片を1350℃に保持し、これに100MPaの荷重を加えたときのひずみ速度を測定するクリープ試験を実施して各複合材料の高温特性を評価した。測定結果を下記表4に示す。

#### 【0109】

【表4】

試 料 施	三 点 曲 げ 強 度 $\sigma$ ( M P a )				高温クリープ試験 (1350℃-100MPa) におけるひずみ速度 (1/sec)
	R T (室 温)		1 6 0 0 ℃		
	初期破壊強度 $\sigma f$ ( F )	最大強度 $\sigma f$ ( U )	初期破壊強度 $\sigma f$ ( F )	最大強度 $\sigma f$ ( U )	
実施例 11	200	320	180	300	$3 \times 10^{-7}$
実施例 12	250	450	200	400	$2 \times 10^{-8}$
比較例 8	200	320	180	200	$4 \times 10^{-5}$

【0110】上記表4に示す結果から明らかなように、特に微細なSiC粉末やカーボン粉末を使用して調製し

た実施例11～12の複合材料において、粗大な炭素源となるフラン樹脂を使用した比較例8の複合材料と比較して高温強度域における強度の低下が少なく、またクリープ特性が大幅に改善されるため高温耐性が優れている。

#### 【0111】実施例13

反応焼結時に含浸する合金として、Si-Mo合金に代えてSi-Mo-Ta合金を使用した以外は実施例1と同一条件で処理することにより、実施例13に係るセラミックス基複合材料を調製した。上記Si-Mo-Ta合金は、Si粉末と、Si粉末に対して10mol%のMo粉末と、Mo粉末に対して10mol%のTa粉末とを湿式混合して所定組織を有する金属混合物として調製した。そして成形体を真空中において1450～1600℃に加熱して、成形体に溶解したSi-Mo-Ta合金を含浸し反応焼結せしめて複合材料を調製した。

#### 【0112】実施例14

試料名	強化素材		複合材料のマトリックス組成 (vol. %)			Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> を含有する 表層部の厚さ (μm)	Tf1/Tf20 密度比 (%)	三点曲げ強度 (MPa)				耐酸化性  酸化試験後の 試料の重量増加割合
								室 温		1600℃		
	仕 様	体積率 Tf (%)	SiC	モリブデンシリサイド 系化合物	Si			初期破壊強度 σf (F)	最大強度 σf (U)	初期破壊強度 σf (F)	最大強度 σf (U)	
実施例13	BN-TaSiC系微細複合体 (ハイニカロン)	25	79	(Mo, Ta) Si <sub>2</sub> 12	8	—	99	200	330	190	320	0.8
実施例14	BN-TiSiC系微細複合体 (ハイニカロン)	25	80	(Mo, Ti) Si <sub>2</sub> 12	8	—	99	280	350	180	300	0.3
比較例1	BN-TaSiC系微細複合体 (ハイニカロン)	25	81	—	19	—	88	250	420	50	75	1 (基準値)

【0115】上記表5に示す結果から明らかなように、各実施例に係る複合材料は、比較例1に係る複合材料と比較して高温強度および耐酸化性に優れている。

#### 【0116】実施例15

反応焼結時に含浸する合金として、Si-Mo合金に代えてSi-Mo-Al合金を使用した以外は実施例1と同一条件で処理することにより、実施例15に係るセラミックス基複合材料を調製した。上記Si-Mo-Al合金は、Si粉末と、Si粉末に対して10mol%のMo粉末と、Mo粉末に対して10mol%のAl粉末とを湿式混合して所定組織を有する金属混合物として調製した。そして成形体を真空中において1450～1600℃に加熱して、成形体に溶解したSi-Mo-Al合金を含浸し反応焼結せしめて複合材料を調製した。

#### 【0117】実施例16

反応焼結時に含浸する合金として、Si-Mo合金に代

\*反応焼結時に含浸する合金として、Si-Mo合金に代えてSi-Mo-Ti合金を使用した以外は実施例1と同一条件で処理することにより、実施例14に係るセラミックス基複合材料を調製した。上記Si-Mo-Ti合金は、Si粉末と、Si粉末に対して10mol%のMo粉末と、Mo粉末に対して10mol%のTi粉末とを湿式混合して所定組織を有する金属混合物として調製した。そして成形体を真空中において1450～1600℃に加熱して、成形体に溶解したSi-Mo-Ti合金を含浸し反応焼結せしめて複合材料を調製した。

【0113】こうして調製した実施例13～14の複合材料について、室温 (RT) および1600℃における三点曲げ試験および酸化試験を実施して下記表5に示す結果を得た。

#### 【0114】

【表5】

えてSi-Mo-Cr合金を使用した以外は実施例1と同一条件で処理することにより、実施例16に係るセラミックス基複合材料を調製した。上記Si-Mo-Cr合金は、Si粉末と、Si粉末に対して10mol%のMo粉末と、Mo粉末に対して10mol%のCr粉末とを湿式混合して所定組織を有する金属混合物として調製した。そして成形体を真空中において1450～1600℃に加熱して、成形体に溶解したSi-Mo-Cr合金を含浸し反応焼結せしめて複合材料を調製した。

【0118】こうして調製した実施例15～16の複合材料について、室温 (RT) および1600℃における三点曲げ試験およびクリープ試験を実施して下記表6に示す結果を得た。

#### 【0119】

【表6】

試 料 名	三 点 曲 げ 強 度 $\sigma$ ( M P a )				高温クリープ試験 (1350℃-100MPa) におけるひずみ速度 (1/sec)
	R T (室 温)		1 6 0 0 ℃		
	初期破壊強度 $\sigma_f$ (F)	最大強度 $\sigma_f$ (U)	初期破壊強度 $\sigma_f$ (F)	最大強度 $\sigma_f$ (U)	
実施例 15	250	360	180	320	$2 \times 10^{-8}$
実施例 16	200	350	170	300	$6 \times 10^{-8}$
比較例 8	200	320	180	200	$4 \times 10^{-6}$

【0120】上記表6に示す結果から明らかなように、各実施例に係る複合材料は、比較例8に係る複合材料と比較して高温強度およびクリープ特性に優れている。

【0121】

【発明の効果】以上説明の通り本発明に係るセラミックス基複合材料およびその製造方法によれば、マトリックスSiC中に含まれる遊離Siの一部または全部を耐酸化性に優れた二けい化モリブデン(MoSiz)などの

10 モリブデンシリサイド系化合物に置換しているため、高温特性に優れたセラミックス基複合材料が得られる。

【0122】またセラミックス基複合材料表面に窒化けい素(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)を含む緻密な表面層を形成することにより、腐食環境で使用した場合においても複合材料内部に腐食性ガスや酸化性ガスが侵入することが少なく、優れた耐環境性を有するセラミックス基複合材料が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 加藤 雅礼  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株  
式会社東芝研究開発センター内